

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Docket No. 219467US0X

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shigeki KOBAYASHI, et al.

GAU: 1713

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER: HU

FILED: Herewith

FOR: PROCESS FOR PRODUCING A TETRAFLUOROETHYLENE POLYMER EXCELLENT IN STRENGTH

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-086829	March 26, 2001
Japan	2001-348061	November 13, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

1c929 U.S. PTO
10/072995
02/12/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-086829

[ST.10/C]:

[JP2001-086829]

出 願 人

Applicant(s):

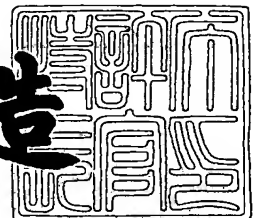
旭硝子株式会社

旭硝子フロロポリマーズ株式会社

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3115182

【書類名】 特許願

【整理番号】 20000796

【提出日】 平成13年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/00
C08F 14/26

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子フロロポリマー
ズ株式会社内

【氏名】 小林 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子フロロポリマー
ズ株式会社内

【氏名】 星川 潤

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子フロロポリマー
ズ株式会社内

【氏名】 加藤 一雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 神谷 浩樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 平井 浩之

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 392003889

【氏名又は名称】 旭硝子フロロポリマーズ株式会社
【代理人】
【識別番号】 100095599
【弁理士】
【氏名又は名称】 折口 信五
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 065951
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強度に優れるテトラフルオロエチレン重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性媒体中で分散剤、安定剤および重合開始剤の存在下、テトラフルオロエチレンを重合するテトラフルオロエチレン重合体の製造方法であって、前記重合開始剤がハロゲン酸塩 YXO_3 / 亜硫酸塩 Z_2SO_3 (式中、X は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を、Y は水素原子、アンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を、Z はアンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。) よりなるレドックス系重合開始剤であることを特徴とするテトラフルオロエチレン重合体の製造方法。

【請求項 2】

重合系に前記レドックス系重合開始剤のハロゲン酸塩と亜硫酸塩の両方を同時に添加するか、あるいはハロゲン酸塩または亜硫酸塩のいずれか一方をあらかじめ添加し、もう一方を重合中に断続的または連続的に添加する請求項 1 に記載のテトラフルオロエチレン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強度に優れるテトラフルオロエチレン重合体 (以下、PTFE という。) の製造方法に関する。詳しくは、ペースト押出成形後の延伸操作に好適に使用できる強度に優れる PTFE の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、PTFE は、テトラフルオロエチレン (以下、TFE という。) を単独で重合することにより、または必要に応じて改質モノマーと共に重合することにより得られ、種々の用途に使用されている。

PTFE は、TFE の水性分散重合により製造することができ、PTFE 粒子が分散した水性分散液の状態で得ることもできるし、水性分散重合液を凝固、乾

燥させて P T F E ファインパウダーとして得ることもできる。

従来の P T F E ファインパウダーは、高い溶融粘度を有しており、溶融温度では容易に流動しないため、非溶融二次加工性を有する。そのため、一般的には、P T F E ファインパウダーを潤滑剤とブレンドし、潤滑化 P T F E を押出し法により成形し、次いで潤滑剤を除去して得られる押出し物を、通常は P T F E の融点より高い温度で融合（焼結）させて、最終製品形状にするペースト押出し成形が行われている。

【0003】

一方、P T F E ファインパウダーから得られる重要な他の製品としては、衣服、テント、分離膜等の製品用の通気性布材料が挙げられる。これらの製品は、P T F E ファインパウダーをペースト押出し成形して得られる押出し物を、未焼結状態において急速に延伸させ、水蒸気は透過できるが、凝縮水は透過できない性質を付与することにより得られる。

P T F E を延伸して得た延伸製品に対する要求物性は年々高くなっており、この改良 P T F E から得た延伸製品でも、強度が充分でない。

これらの問題を解決するため、重合方法についての数々の研究が成されている。例えば、米国特許第 4, 0 1 6, 3 4 5 号明細書には、9 5 ~ 1 2 5 ℃ の温度下において、無機過硫酸塩開始剤を T F E 総反応量の 5 0 ~ 8 0 % が反応するまで連続添加する方法を開示している。得られた P T F E は 1 0 0 % / 秒の速度で破断延伸倍率が 2 0 倍以上の延伸性能を有している。

【0004】

米国特許第 4, 1 5 9, 3 7 0 号明細書には、平均分子量 5, 0 0 0, 0 0 0 以上を有する延伸性 P T F E ファインパウダーを得るために、過硫酸塩開始剤を用い、重合開始後に重合条件を変える方法が開示している。例えば、重合温度を 5 5 ~ 8 5 ℃ で重合を行い、重合途中で重合温度を 5 ~ 3 0 ℃ 低下させる。得られた P T F E は、1 0 0 % / 秒の速度で延伸倍率が 2 0 倍であっても均一な延伸性能を有している。

米国特許第 4, 3 6 3, 9 0 0 号明細書には、延伸性ファインパウダーを製造する分散重合法を開示している。この方法では、重合を 5 5 ~ 1 2 0 ℃ で行い、

重合途中で、例えば、ヒドロキノンなどの重合抑制剤を添加するもので、重合時間は130%以上延長される。この方法で作製されたPTFEは、100%/秒の速度で30倍まで均一な延伸性能を有している。また、この明細書には米国特許第4, 159, 370号明細書記載のPTFEファインパウダーは良好な延伸性を有するが、未だ均一な延伸を達成するのが幾分か困難であると記述している。

【0005】

米国特許第4, 766, 188号明細書には、重合開始後、亜硫酸アンモニウムを添加するTFEの分散重合方法を開示しており、この方法で作製されたPTFEは17%/秒の速度で延伸されているものの、延伸倍率は7倍までである。標準比重は2.149と低いが、用いた冷却速度は、ASTM法に指定された1.0℃/分でなく1.5℃/分である。

米国特許第4, 576, 869号明細書および米国特許第4, 654, 406号明細書には、過マンガン酸塩開始剤の添加を重合終了付近で中止する方法が開示されている。それにより、反応の最後まで開始剤の添加を続けた場合に比べ、終了時間が少なくとも7%長くなる。この方法で作製されたPTFEは、延伸性PTFEファインパウダーであり、得られたPTFEは17質量%の潤滑剤添加で、10%/秒から100%/秒の範囲内で、1000%以上の延伸により、少なくとも75%の延伸均一性（すなわち、良好な延伸均一性）が達成されている。このPTFEの延伸性の評価には、10%/秒という非常に遅い速度が用いられているにもかかわらず、均一な延伸性を有している。

【0006】

特開2000-143707号公報明細書には、重合温度を60℃以下の温度で開始し、55℃より高い完了温度で終了させ、終了温度を開始温度より少なくとも5℃高くし、液体安定剤の存在下に重合を終了することを特徴とする重合方法が記載されている。

上記のような従来技術で得られたPTFEの延伸性は実用上未だ充分とは言えず、より改良された特性（例えば、より大きい強度）を有する延伸製品を得ることができるPTFEの開発が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、延伸性、フィブリル化性および非溶融二次加工性を有する P T F E であって、改良された特性（例えば、より大きい強度）を有する延伸製品を得ることができる P T F E の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、重合開始剤としてハロゲン酸塩／亜硫酸塩レドックス系重合開始剤を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、水性媒体中で分散剤、安定剤および重合開始剤の存在下、T F E を重合する P T F E の製造方法であって、前記重合開始剤がハロゲン酸塩 $Y X O_3$ / 亜硫酸塩 $Z_2 S O_3$ （式中、X は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を、Y は水素原子、アンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を、Z はアンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。）よりなるレドックス系重合開始剤であることを特徴とする P T F E の製造方法を提供する。

また、本発明は、上記 P T F E の製造方法において、重合系に前記レドックス系重合開始剤のハロゲン酸塩と亜硫酸塩の両方を同時に添加するか、あるいはハロゲン酸塩または亜硫酸塩のいずれか一方をあらかじめ添加し、もう一方を重合中に断続的または連続的に添加する P T F E の製造方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の T F E の重合方法は、重合開始剤としては、ハロゲン酸塩と亜硫酸塩の組み合わせからなるレドックス系重合開始剤を用いる。

ハロゲン酸塩は、 $Y X O_3$ で表わされるものであり、亜硫酸塩は $Z_2 S O_3$ で表わされるものである。なお、式中、X は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を、Y は水素原子、アンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を、Z はアンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。

これらのレドックス系重合開始剤のうち、臭素酸塩と亜硫酸塩の組合せからなるレドックス系重合開始剤が好ましく、臭素酸カリウムと亜硫酸アンモニウムの組合せからなるレドックス系重合開始剤が最も好ましい。

前記レドックス系重合開始剤を用いると標準比重（以下、SSGという）が低く、押出し圧力が低く、破断強度が大きいPTFEが得られる。

【0010】

レドックス系重合開始剤を用いる場合には、重合系にハロゲン酸塩と亜硫酸塩の両方を同時に添加してもよいし、順次添加してもよい。いずれか一方をあらかじめ重合槽に仕込み、ついでもう一方を重合中に断続的または連続的に添加することがより好ましく、ハロゲン酸塩をあらかじめ重合槽に仕込み、ついで亜硫酸塩を断続的または連続的に添加することが最も好ましい。

ハロゲン酸塩と亜硫酸塩の組合せのレドックス系重合開始剤の量は、適宜選定すればよいが、水の質量基準でそれぞれ1～600ppmが好ましく、1～300ppmが特に好ましく、1～100ppmがさらに好ましい。重合開始剤の量は、少ないほど標準比重が小さい、すなわち平均分子量の大きなPTFEが得られる傾向となるので好ましい。また、重合開始剤の量は、あまりに少ないと重合速度が遅くなりすぎる傾向となり、あまりに多いと生成するPTFEのSSGが高くなる傾向となる。

重合温度は、通常50～120℃の範囲であり、好ましくは60～100℃の範囲である。重合圧力は、適宜選定すればよいが、好ましくは0.5～4.0MPaの範囲、より好ましくは1.0～2.5MPaの範囲、である。

【0011】

分散剤としては、連鎖移動性の少ないアニオン系界面活性剤がより好ましく、フルオロカーボン系の界面活性剤が特に好ましい。具体例としては、 $ZC_nF_{2n}COOM$ （ここで、Zは水素原子、塩素原子、フッ素原子、 $(CF_3)_2CF$ を、Mは水素原子、アンモニウム、アルカリ金属を、nは6～12の整数を示す。）、 $C_mF_{2m+1}O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)COOM$ （ここで、Mは水素原子、アンモニウム、アルカリ金属を、mは1～12の整数を、pは0～5の整数を示す。）、 $C_nF_{2n+1}SO_3M$ 、 $C_nF_{2n+1}C$

$\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 等が挙げられる。パーフルオロカーボン系の界面活性剤がより好ましく、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_4$ 、 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONH}_4$ 、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{COONH}_4$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONa}$ 、 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COONa}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOK}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOK}$ 、 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOK}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 等が挙げられる。これらは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせさせて用いてもよい。分散剤の量は、使用される水の質量基準で、250～5000ppmの範囲にすることが好ましい。この範囲にすることで水性分散液の安定性が向上し、得られるPTFEの破断強度が高くなる。また、水性分散液の安定性をさらに向上するためには分散剤の量を少なくすることが好ましく、分散剤の量は、使用される水の質量基準で、250～500ppmの範囲にすることが特に好ましい。また、重合中に分散剤を追加添加することも好ましい。追加添加する方法としては、数回にわたる分割添加でも連続的に添加する方法でも良い。後添加するタイミングとしては、あらかじめ仕込む分散剤量によっても異なるために一概には決められないが、あらかじめ仕込む乳化剤量が少ないほど添加タイミングは早くする必要がある。

【0012】

該重合方法では、安定化助剤の存在下を実施することが好ましい。安定化助剤としては、パラフィンワックス、フッ素系オイル、フッ素系溶剤、シリコンオイル等が好ましい。これらは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせさせて用いてもよい。特に、パラフィンワックスの存在下に行うことが好ましい。パラフィンワックスとしては、室温で液体でも、半固体でも、固体であってもよいが、炭素数12以上の飽和炭化水素が好ましい。パラフィンワックスの融点は、通常40～65℃が好ましく、50～65℃がより好ましい。パラフィンワックスの量は、使用される水の質量基準で0.1～12質量%が好ましく、0.1～8質量%がより好ましい。

該重合方法では、通常、水系重合混合物を穏やかに攪拌することにより行われる。生成した水性分散液中のPTFE分散粒子が凝集しないように攪拌条件が制御される。水性分散重合は、通常、水性分散液中のPTFE分散粒子の濃度が1

5～40質量%になるまで行われる。

【0013】

水性分散重合は、酸を添加して酸性状態で行うことが水性分散液の安定化のために好ましい。酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等の酸が好ましく、硝酸がより好ましい。硝酸を加えることにより水性分散液の安定性がさらに向上する。

本発明のTFEの重合方法は、TFEの単独重合体の重合であってもよいし、TFE以外の含フッ素モノマーなどの改質モノマーとの共重合体の重合であってもよい。含フッ素モノマーとしては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブテン-1、パーフルオロヘキセン-1、パーフルオロノネン-1、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、パーフルオロ（ヘプチルビニルエーテル）、（パーフルオロメチル）エチレン、（パーフルオロブチル）エチレン、クロロトリフルオロエチレン等が挙げられる。これらの含フッ素モノマーは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。改質モノマーは、通常1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下である。水性分散重合によりPTFE水性分散液が得られるが、水性分散液中のPTFE分散粒子の粒径は、通常0.02～1.0 μ mと広い分布を有し、その平均粒子径は0.1～0.4 μ m程度である。

【0014】

得られた水性分散重合液からPTFE分散粒子を凝集し、乾燥させてPTFEファインパウダーを得る。凝集方法としては、水性分散液を高速攪拌することによってPTFE分散粒子を凝集させることが好ましい。このとき、凝析剤を添加することが好ましい。凝析剤としては、炭酸アンモニウムや多価無機塩類、鉍酸類、陽イオン界面活性剤、アルコール等が好ましく、炭酸アンモニウムがより好ましい。

本発明の製造方法で得られるPTFEは、延伸性、フィブリル化性、非溶融二次加工性を有する。これらの性質は、ペースト押出し成形に通常要求される性質である。

また、本発明の製造方法で得られるPTFEは、標準比重、破断強度が特定の

範囲にあるものであり、これにより特徴付けられる。

本発明の製造方法で得られる P T F E の S S G は、2. 1 6 0 以下であり、好ましくは 2. 1 5 7 以下である。S S G は、平均分子量の指標であり、本発明の P T F E の S S G は非常に小さい値、すなわち、平均分子量が高いといえる。S S G は、平均分子量の増大に伴い、減少する傾向がある。すなわち、本発明の P T F E は、S S G 値が小さいので、その平均分子量がかなり高いものであることが予測できる。S S G 値が 2. 1 6 0 以下の P T F E は、押出し物の延伸倍率が 3 0 0 0 % を超え、延伸均一性にも優れる。

【0015】

本発明の製造方法で得られる P T F E の延伸物の破断強度は、3 2. 0 N (3. 2 6 k g f) ~ 4 9. 0 N (5. 0 k g f) の範囲であり、好ましくは 3 4. 3 N (3. 5 k g f) ~ 4 9. 0 N (5. 0 k g f) の範囲である。これは、驚くべきことに、特開 2 0 0 0 - 1 4 3 7 2 7 公報記載の P T F E より高い破断強度を有している。高い破断強度ほど、耐久性等に優れるので好ましい。一方、破断強度が 5. 0 k g f を超える P T F E は、実質上、製造が非常に困難となる傾向がある。

また、本発明の製造方法で得られる P T F E は、押出し圧力が、9. 8 M P a (1 0 0 k g f / c m ²) ~ 2 5. 5 M P a (2 5 0 k g f / c m ²) であるものが好ましく、9. 8 M P a (1 0 0 k g f / c m ²) ~ 1 9. 6 M P a (2 0 0 k g f / c m ²) であるものがより好ましい。

本発明の製造方法で得られる P T F E は、応力緩和時間が、6 5 0 秒以上であるものが好ましく、7 0 0 秒以上であるものがより好ましく、7 3 0 秒以上であるものが特に好ましい。

【0016】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本願発明はこれらに限定されない。以下において、部は質量部を示す。例 1 ~ 3 が実施例であり、例 4 が比較例である。

なお、実施例において、延伸性の評価、破断強度、応力緩和時間の測定は、以

下に示す方法により行った。

(1) 押出し圧および延伸性の評価

室温で2時間以上放置されたPTFEのファインパウダー100gを内容量900ccのガラス瓶に入れ、アイソパーH（登録商標、エクソン社製）潤滑剤21.7gを添加し、3分間混合してPTFE混合物を得る。得られたPTFE混合物を25℃恒温槽に2時間放置した後に、リダクションレシオ（ダイスの入口の断面積と出口の断面積の比）100、押出し速度50.8cm/分の条件で、25℃にて、直径2.5cm、ランド長1.1cm、導入角30°のオリフィスを通して、ペースト押出ししビードを得た。このときの押出しに要する圧力を測定し、押出し圧とした。得られたビードを230℃で30分間乾燥し、潤滑剤を除去した。次いで、ビードの長さを適当な長さに切断し、クランプ間が3.8cmまたは5.1cmのいずれかの間隔となるよう、各末端を固定し、空気循環炉中で300℃に加熱した。次いで、クランプが所定の間隔になるまで所定の速度で延伸した。この延伸方法は、押出しスピード（51cm/分）が異なることを除いて、本質的に米国特許第4,576,869号公報に開示された方法に従った。「延伸」とは、長さの増加であり、通常元の長さに関連して表わされる。

【0017】

(2) 破断強度の測定

破断強度試験測定用のサンプルは、クランプ間隔5.1cm、延伸速度100%/秒、総延伸2400%の条件で、延伸性の評価と同様にして、ビードを延伸することにより、作製した。破断強度は、延伸ビードから得られる3つのサンプル、延伸ビードの各末端から1つ（クランプの範囲においてネックダウンがあればそれを除く）、およびその中心から1つ、の最小引張り破断負荷（力）として、測定した。5.0cmのゲージ長である、可動ジョーにおいてサンプルを挟んで固定し、可動ジョーを300mm/分のスピードで駆動させ、引張り試験機（エイアンドディ社製）を用いて、室温で測定した。

【0018】

(3) 応力緩和時間の測定

応力緩和時間の測定用のサンプルは、クランプ間隔3.8cm、延伸速度10

0 0 % / 秒、総延伸 2 4 0 0 % の条件で、延伸性の評価と同様にして、ビードを延伸することにより、作製した。この延伸ビードのサンプルの両方の末端を、固定具で固定し、ぴんと張り全長 2 5 c m とした。応力緩和時間は、このサンプルを 3 9 0 ° C のオープン中に放置したときに破断するのに要する時間である。この温度は、米国特許第 5 , 4 7 0 , 6 5 5 号明細書に開示されている延長鎖形状の溶ける 3 8 0 ° C より高い温度に相当する。固定具におけるサンプルは、オープンの側部にある（覆われた）スロットを通してオープンに挿入されるので、サンプルを配置する間に温度は下降することがなく、それゆえに米国特許第 4 , 5 7 6 , 8 6 9 号明細書に開示されたように回復にしばしの時間を必要としない。

【 0 0 1 9 】

[例 1]

1 0 0 L の重合槽に、パラフィンワックスの 9 2 8 g、超純水の 5 5 L、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの 3 6 g、コハク酸の 1 g、1 N の硝酸水溶液の 8 m l、臭素酸カリウムの 0 . 4 g を仕込んだ。脱気、窒素パージを行った後に、6 5 ° C に昇温した。温度が安定した後に T F E を導入し、1 . 9 M P a の圧力とした。内容物を攪拌下に、亜硫酸アンモニウム 1 4 0 p p m 水溶液 1 L を 6 0 分連続添加して重合を開始した。重合が進行すると共に T F E が消費されて重合槽内の圧力が低下したので、圧力を一定に保つように T F E を連続的に供給した。亜硫酸アンモニウムの添加終了後にパーフルオロオクタン酸アンモニウムの 1 1 . 1 質量% 水溶液 1 L を添加した。重合開始から 2 7 0 分経過した時点で、攪拌および T F E の供給を停止し、重合槽内の T F E をパージし、ついで気相を窒素で置換した。得られた固形分 2 8 . 9 質量% の P T F E 水性分散液を炭酸アンモニウム存在下で凝集し、湿潤状態の P T F E を分離した。得られた湿潤状態の P T F E を 1 6 0 ° C で乾燥して、P T F E ファインパウダーを得た。そして、得られた P T F E ファインパウダーの S S G および平均粒径を測定した。また、得られた P T F E ファインパウダーを前述の方法でペースト押出ししてビードを得た。この時の押出し圧力を測定した。ついでビードを延伸して得た延伸ビードの破断強度、応力緩和時間を測定した。

【 0 0 2 0 】

ついで、PTFEファインパウダー600gをガラス製のボトルに20質量%の割合で潤滑剤であるアイソパーG（Exxon社製）を加え、100rpmで30分間回転させることにより混合した。ブレンドしたPTFEを室温で24時間熟成させた。このPTFEを0.2MPaの圧力を120秒間プレスして直径68mmのプレフォームを得た。このプレフォームを直径11mmのオリフィスを通して押出しを行い、押出し物を厚さ0.1mmまで圧延した。該圧延シートを長さ5cm、幅2cmの短冊状とし、300℃の温度下、100%/秒の速度で10倍に延伸した。得られたフィルムの空孔率は、90%であった。

【0021】

[例2]

100Lの重合槽に、パラフィンワックスの928g、超純水の55L、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの36g、コハク酸の1g、1Nの硝酸水溶液の8ml、臭素酸カリウムの0.4gを仕込んだ。脱気、窒素パージを行った後に、85℃に昇温した。温度が安定した後にTFEを導入し、1.9MPaの圧力とした。内容物を攪拌下に、亜硫酸アンモニウム140ppm水溶液1Lを60分連続添加して重合を開始した。重合が進行すると共にTFEが消費されて重合槽内の圧力が低下したので、圧力を一定に保つようにTFEを連続的に供給した。亜硫酸アンモニウムの添加終了後にパーフルオロオクタン酸アンモニウムの11.1質量%水溶液1Lを添加した。重合開始から270分経過した時点で、攪拌およびTFEの供給を停止し、重合槽内のTFEをパージし、ついで気相を窒素で置換した。得られた固形分29.6質量%のPTFE水性分散液を炭酸アンモニウム存在下で凝集し、湿潤状態のPTFEを分離した。得られた湿潤状態のPTFEを250℃で乾燥して、PTFEファインパウダーを得た。例1と同様にして、PTFEファインパウダーのSSGおよび平均粒径、ペースト押出し時の押出し圧力、延伸ビードの破断強度、応力緩和時間を測定した。

【0022】

[例3]

100Lの重合槽に、パラフィンワックスの928g、超純水の55L、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの25g、コハク酸の1g、1Nの硝酸水溶液

の 8 ml、臭素酸カリウムの 0.4 g を仕込んだ。脱気、窒素パージを行った後に、85℃に昇温した。温度が安定した後に TFE を導入し、1.9 MPa の圧力とした。内容物を攪拌下に、亜硫酸アンモニウム 140 ppm 水溶液 1 L を 60 分連続添加して重合を開始した。重合が進行すると共に TFE が消費されて重合槽内の圧力が低下したので、圧力を一定に保つように TFE を連続的に供給した。亜硫酸アンモニウムの添加終了後にパーフルオロオクタン酸アンモニウムの 11.1 質量% 水溶液 1 L を添加した。重合開始から 250 分経過した時点で、攪拌および TFE の供給を停止し、重合槽内の TFE をパージし、ついで気相を窒素で置換した。得られた固形分 24.1 質量% の PTFE 水性分散液を炭酸アンモニウム存在下で凝集し、湿潤状態の PTFE を分離した。得られた湿潤状態の PTFE を 140℃で乾燥して、PTFE ファインパウダーを得た。例 1 と同様にして、PTFE ファインパウダーの SSG および平均粒径、ペースト押し出し時の押し出し圧力、延伸ビードの破断強度、応力緩和時間を測定した。

【0023】

[例 4]

100 L の重合槽に、パラフィンワックスの 736 g、超純水の 59 L、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの 33 g を仕込んだ。70℃に昇温し、脱気、窒素パージを行った後、TFE を導入し、1.9 MPa の圧力とした。攪拌下に、ジコハク酸パーオキシドの 0.5 質量% 水溶液 1 L を圧入して重合を開始した。重合の進行に伴い TFE が消費されて重合槽内の圧力が低下したので、圧力を一定に保つように重合中は TFE を連続的に供給した。重合開始から 45 分後から 6℃/時で 90℃まで昇温した。また、TFE の供給量が 6.6 kg となった時点で、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの 5.6 質量% 水溶液 1 L を添加した。重合開始から 160 分経過した時点で、攪拌および TFE の供給を停止し、重合槽内の TFE をパージして重合を停止した。得られた固形分 24.3 質量% の PTFE 水性分散液を凝集し、湿潤状態の PTFE を分離した。得られた湿潤状態の PTFE を 205℃で乾燥して、PTFE ファインパウダーを得た。例 1 と同様にして、PTFE ファインパウダーの SSG および平均粒径、ペースト押し出し時の押し出し圧力、延伸ビードの破断強度、応力緩和時間を測定した。

【 0 0 2 4 】

【 表 1 】

測定項目	例 1	例 2	例 3	例 4
SSG	2.148	2.150	2.154	2.155
平均粒子径 (μm)	483	473	538	478
押出し圧力 (MPa)	20.6	22.2	17.3	17.7
空孔率 (%)	90	—	—	—
応力緩和時間 (sec)	741	730	706	520
破断強度 (N)	37.3	44.3	34.8	9.8

【 0 0 2 5 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の製造方法で得られる P T F E は、標準比重が低く、破断強度が優れ、ペースト押出成形後の延伸操作に好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ペースト押出し成形後の延伸操作に適したテトラフルオロエチレン重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 水性媒体中で分散剤、安定剤および重合開始剤の存在下、テトラフルオロエチレンを重合するテトラフルオロエチレン重合体の製造方法において、前記重合開始剤としてハロゲン酸塩 YXO_3 / 亜硫酸塩 Z_2SO_3 （式中、X は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を、Y は水素原子、アンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を、Z はアンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。）よりなるレドックス系重合開始剤を用いる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日	1999年12月14日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名	旭硝子株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [392003889]

1. 変更年月日 1999年 2月17日
[変更理由] 名称変更
住 所 千葉県市原市五井海岸10番地
氏 名 旭硝子フロロポリマーズ株式会社